

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-146331

(43)Date of publication of application : 08.06.1989

(51)Int.Cl.

H01L 21/308
H01L 21/304

(21)Application number : 62-306310

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 03.12.1987

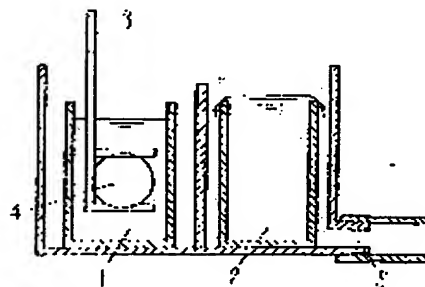
(72)Inventor : MAEDA YORIHISA
SUZUKI TAKASHI

(54) SURFACE TREATMENT METHOD FOR PLANE TYPE OBJECT TO BE TREATED

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a method wherein uniform treatment is enabled independent ly of surface conditions of object to be treated like a wafer, a lot of treatments are possible, and automating of work is easy, by making liquid chemical for surface treatment contain a specified amount of or more organic material, such as methanol, ethanol, acetone, methyl ethyl ketone and acetic acid.

CONSTITUTION: By using liquid chemical 1, a plane type object 4 to be treated having a step-difference or a recessed part on the surface is subjected to surface treatment, and then the liquid chemical 1 attaching to the surface of the object 4 to be treated is eliminated. In this treating method, the above liquid chemical is made to contain 20Vol% or more organic material which is at least one kind selected from the following; methanol, ethanol, n-propanol, isopropanol, acetone, methyl ethyl ketone and acetic acid. For example, the etching liquid 1 (hydrofluoric acid : water : ethanol=1:100:100 volume ratio) is used as the treating liquid for the Si wafer 4. The Si wafer 4 wherein a resist pattern is formed on an SiO₂ film is retained one by one with a hanger 3, and dipped in the etching liquid 1 for 5min. After that, it is sufficiently washed with pure water 2, and spin-dried.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-146331

⑮ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)6月8日

H 01 L 21/308
21/304

G-8223-5F
Q-8831-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 板状被処理物の表面処理方法

⑯ 特 願 昭62-306310

⑰ 出 願 昭62(1987)12月3日

⑱ 発 明 者 前 田 順 久 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者 鈴 木 隆 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
⑳ 出 願 人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
㉑ 代 理 人 弁理士 中尾 敏 男 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

板状被処理物の表面処理方法

2. 特許請求の範囲

表面に段差あるいは凹部を有する板状被処理物を液体状薬品を用いて表面処理を行なった後、前記板状被処理物表面に付着した前記液体状薬品を除去する処理方法において、前記液体状薬品にはメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケメン及び酢酸の中から選んだ1種類以上の有機物が20 Vol.以上含有することを特徴とする板状被処理物の表面処理方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、IC製造用基板、液晶ディスプレイ用電極等を代表例とする表面に微細な凹凸を有する板状物、あるいはガラス基板等が貼り合わせられる等大きな段差を有する板状物を各種液体状薬品(以下、処理液と記す)を用いて洗浄、エッチン

グ、脱脂等の表面処理を施す際に均一な処理を可能ならしめる板状被処理物の表面処理方法に関するものである。

以下の詳細な説明では、これらの分野の中で特に処理の均一性と洗浄度が要求されるIC製造用基板(以下、Siウエハと記す)あるいはガラス基板のエッチング及び洗浄について記す。

従来の技術

従来のSiウエハのエッチング方法としては、

① エッチング液に浸漬する方法、(以下、第1の方法と記す)

② Siウエハを回転させながらエッチング液をノズル等から噴出する方法、(特開昭53-8577号公報、特開昭54-7874号公報、特開昭56-27931号公報、特開昭58-122732号公報、特開昭58-196024号公報、特開昭59-103344号公報、特開昭59-204238号公報)(以下、第2の方法と記す)

③ 減圧下でエッチングする方法、(特公昭60

—7382号公報)(以下、第3の方法と記す)等が知られている。

また、Si ウエハの洗浄方法としては、ほとんどが洗浄液に浸漬してSi ウエハを揺動したり、超音波を印加する等の補助手段を併用しながら洗浄しているのが現状である。

ガラス基板もSi ウエハと同様の処理方法が用いられていることが多い。

発明が解決しようとする問題点

上記の洗浄やエッチングにおいて、第1の方法では、Si ウエハ表面に形成されたパターンのコラー部や小さなくぼみに空気が付着してSi ウエハと処理液の接触が妨げられ、処理にムラが生じる。特にSi ウエハ表面に、 SiO_2 膜等の親水性の部分とSi 等の疎水性の部分とが混在する場合に、その境界部に気泡が付着しやすく処理ムラが多く発生する。また、ガラス基板等を貼り合わせる等大きな段差を有する板状被処理物では段差部にあるいはガラス表面等の汚れ付着部に大きな気泡が残留して均一な処理が非常に困難である。

でき、大量の処理が可能でかつ、作業の自動化を図りやすい板状被処理物の表面処理方法を提供するものである。

問題点を解決するための手段

上記問題点を解決するために本発明は、表面に段差あるいは凹部を有する板状被処理物を液体状薬品を用いて表面処理を行なった後、前記板状被処理物表面に付着した前記液体状薬品を除去する処理方法において、前記液体状薬品にはメタノール、エタノール、ロープロパノール、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン及び酢酸の中から選んだ1種類以上の有機物が20 Vol.%以上含有することを特徴とする。

作 用

本発明は上記した処理方法により、板状被処理物の表面に凹凸があったり、あるいは親水性と疎水性の部分とが混在する等表面の性状に関係なく均一に処理できるものである。

本発明で用いる、処理液に添加する物質は、処理の種類、被処理物の性状、処理液の性質等に応

このため従来は、第2の方法や第3の方法が用いられている。

しかし、第2の方法では、処理液が飛散によって作業の安全性や作業環境に悪影響がある他、Si ウエハに付着した気泡も完全に除去できない。

また、第3の方法では減圧装置が必要であり処理装置全体が大がかりになったり、処理部を密封するためにSi ウエハの連続的な処理ができない。さらに、Si ウエハを処理液に浸漬した後減圧するためにSi ウエハに付着した気泡が真空度の上昇とともに膨張してSi ウエハと処理液の非接触面積が拡大し処理ムラが多くなる等の問題点がある。

また、大きな段差を有する板状被処理物では処理を放回行なったり気泡を取り除く為に被処理物を傾けたりしており、処理上手間がかかったり特殊な形状の処理治具が必要になる等の問題点もある。

本発明は上記問題点に鑑み、Si ウエハ等の被処理物の表面性状のいかんを問わず均一に処理が

じて適当に選択しなければならないが、上記のSi ウエハの洗浄やエッチングにおいては水系の処理液が専ら用いられていることから、これに利用できる物質としては、メタノール、エタノール、ロープロパノール、イソプロパノール等炭素数1〜3個($\text{C}_1 \sim \text{C}_3$)のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等の炭素数2〜3個($\text{C}_2 \sim \text{C}_3$)のケトン類、あるいは、酢酸等があるが、本発明ではこれらの中のいずれの物質も単体あるいは混合物で添加しても支障ない。

これらの物質は分子内に、 $-\text{OH}$ 、 $=\text{O}$ 、 $-\text{COOH}$ 、等の親水基とアルキル基の疎水基を有し、被処理物の親水性の部分には親水基が、被処理物の疎水性の部分には疎水基が優先的に吸着するとともに累積膜を形成することから、被処理物表面が親水性でも疎水性でも処理液にぬれやすくなり、気泡付着し難く均一な処理が可能となる。

また、これらの物質は吸着能力が弱く、処理後の水洗等で容易に除去できることから被処理物表面を汚染することもない。さらに、これらは起泡

性が低くアルコール、ケトン等はかえって消泡能力があることから泡による処理の均一性は悪化することはない。

なお、被処理物に付着した処理液を除去する方法としては、被処理物を純水に浸漬したり、純水をシャワー状に噴出して水洗する方法が一般的である。水洗効果を高めるために揺動したり、水洗槽に超音波やガスのバブリングあるいは、水洗水の急速換水する等の機能が加えられているが、本発明ではどの方法を使用しても、又それらの方法のうち複数を組み合わせて使用してもよい。被処理物の乾燥方法についても、スピン乾燥、蒸気乾燥、ブローオフ乾燥等、本発明はどの方法を採用しても、またそれらの方法を組み合わせてもよい。

本発明は処理枚数に関係なく、枚葉処理でもバッチ処理でも同等の処理性能が得られる。

実施例

以下、第1図ないし第4図を参照しながら本発明の第1実施例について説明する。

ン22が直線状に形成されていた。

一方、第1図に示したエッチング装置に、S1ウエハ4の処理液としてSiO₂のエッチング液1（弗酸：水：エタノール＝1：100：100体積比）をエッチング槽に入れ、かつ水洗水2としては純水を常に流しつづけて槽上部からオーバーフローさせた。

上記パターン22を形成したS1ウエハ4を1枚づつハンガー3で保持してエッチング液1に5分間浸漬した。S1ウエハ4をエッチング液2に浸漬中、槽上部からS1ウエハ4の表面を肉眼で観察したところ、いづれの膜厚のS1ウエハ4も気泡の付着は認められなかった。

エッチングを終ったS1ウエハ4を純水2で十分に水洗してスピン乾燥した後、S1ウエハ4を顕微鏡で観察すると、いづれのS1ウエハ4のパターン22においてもSiO₂膜の膜厚及び幅はエッチングされて小さくなっていったものの、パターン22に凹凸はなかった。

一方、比較のため、ドライエッチングでSiO₂

第1図は、本実施例において用いたS1ウエハのエッチング装置の断面図である。1はS1ウエハへの処理液（エッチング液）、2は水洗水、3はS1ウエハの保持治具（以下、ハンガーと記す）、4は被処理物としてのS1ウエハ、5は水洗水の排水口である。

以下、本実施例の具体的内容を示す。

(1,0,0)の結晶面でスライスしたS1ウエハ（直径6インチ）4面上にパイロジェニック法で処理時間を変えて、3000Åの熱SiO₂膜を形成した後、フォトリジストを1.2μmの厚みに塗布し、幅1.5μm長さ0.5mmのライン状パターンを5μm離しS1ウエハ4全体に多数現像した。上記S1ウエハ4を、CHF₃とC₂F₆の混合ガス（圧力700m Torr）を用いてSiO₂膜をドライエッチングした後、前記フォトリジストを酸素プラズマのレジストアッシャーで除去した。

この時のS1ウエハ4は顕微鏡で観察するとどの膜厚のS1ウエハも第2図に示すように、疎水性のS1単結晶21の上に親水性のSiO₂パター

膜のパターン22を形成してレジストを除去した後のS1ウエハ4を、別に作成したエッチング液（弗酸：水：エタノール＝1：200：0）に静かに浸漬して槽の上部からS1ウエハ4の表面を観察すると、S1ウエハ4の表面にいくつかの気泡が観察できた。

また、上記エッチング液にS1ウエハ4を5分間浸漬後、純水2で十分に水洗し、スピン乾燥した後S1ウエハ4の表面を顕微鏡で見ると直線状のパターン22がくずれて、第3図に概略を示すように、SiO₂膜の端面にエッチング残りの凸部23を有するパターン22が多数認められた。これは、S1ウエハ4をエッチング液に浸漬した時に気泡が付着し、気泡の付着した所がエッチングされずに残ったものである。

なお、処理液において、エタノールの代りに、n-プロパノール、メタノール、イソプロパノール、酢酸、アセトン、メチルエチルケトン及び酢酸についても同様の実験を行なったが、結果はエタノールの場合と同じであった。

次に、パターン22を形成していないSiウエハ4表面に前記と同様にSiO₂膜を形成したウエハ4と、表面のSiO₂膜を弗酸で除去したSiウエハ4の水-エタノール混合溶媒に対する接触角を測定した。

その結果、SiO₂膜を有するSiウエハ4は水とエタノールをどのような割合で混合しても液はSiウエハ4表面を広がり接触角はゼロ度であったが、SiO₂膜を除去したSiウエハ4では第4図に示す様に混合割合によって接触角が変化し、エタノールを20%添加すると接触角は約55度に低下しSiウエハ4表面が疎水性から急速に親水性に変化することがわかる。

したがって、親水性と疎水性が混在する被処理物表面も本発明の処理液を用いることによって被処理物表面全体が処理液によくぬれ、気泡が付き難く均一な処理が可能となる。

さらに、エタノールの添加量を種々変えて、SiO₂膜パターンの気泡による凹凸の有無を観察した。エッチング液組成と観察結果を第1表に示

す。

第 1 表

エッチング液組成(体積比)	エッチング残りの有無
弗酸：水：エタノール＝ 1：180：20	有
弗酸：水：エタノール＝ 1：180：40	無
弗酸：水：エタノール＝ 1：140：60	無
弗酸：水：エタノール＝ 1：120：80	無
弗酸：水：エタノール＝ 1：80：120	無
弗酸：水：エタノール＝ 1：40：160	無

又、エタノールの代りに、メタノール、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸を用いて同様の実験を行なったが、これらの有機物は表面張力が24～30 dyne/cmと類似しており、実験結果は同じであった。

本発明の第2実施例について説明する。

厚さ1mmの石英ガラス(100mm角)にスパッ

タリングによってクロム金属(Cr)を石英ガラス全面に500Å堆積させた後、別の石英ガラス(厚さ1mm、90mm角)を、30mmのスペースを介在させてエポキシ樹脂で貼り合わせ(エポキシ樹脂がはみ出さない様に)段差のある板状被処理物を作成した。

一方、硝酸セリウムアンモニウム(230g)と過塩素酸(110cc)を混合したものを、第2表及び第3表に示した液1000ccに溶かしてCrのエッチング液を作成し、このエッチング液を第1実施例で用いたエッチング槽に入れた。次に前記板状被処理物をハンガー3にセットしてエッチング液1に静かに浸漬して6分間エッチングした後、十分に水洗しスピン乾燥して顕微鏡でCrのエッチング残りがあるか否かを観察した。その結果を第2表及び第3表に併記する。

第 2 表

混合溶媒 組成(体積比)	エッチングムラによるCr残りの有無
水：エタノール＝9：1	有
水：エタノール＝8：2	無
水：エタノール＝6：4	無
水：イソプロパノール＝9：1	有
水：イソプロパノール＝8：2	無
水：イソプロパノール＝6：4	無
水：アセトン＝9：1	有
水：アセトン＝8：2	無
水：アセトン＝7：3	無

第 3 表

混合溶液組成(体積比)	エッチングムラによるCr残りの有無
水：エタノール：アセトン＝ 9：0.6：0.6	有
水：エタノール：アセトン＝ 8：1：1	無
水：エタノール：アセトン＝ 6：2：2	無
水：エタノール：アセトン＝ 4：3：3	無
水：IPA：酢酸＝ 9：0.6：0.6	有
水：IPA：酢酸＝ 8：1：1	無
水：IPA：酢酸＝ 6：2：2	無
水：IPA：酢酸＝ 6：1：3	無
メタノール：エタノール：アセトン＝ 1：1：1	無
酢酸：IPA：メチルエチルケトン＝ 1：1：1	無

発明の効果

以上の様に本発明は、処理液に適切な有機物を添加することによって板状被処理物の表面全体が処理液にぬれやすくなり、処理ムラが発生せず歩留りが向上する。

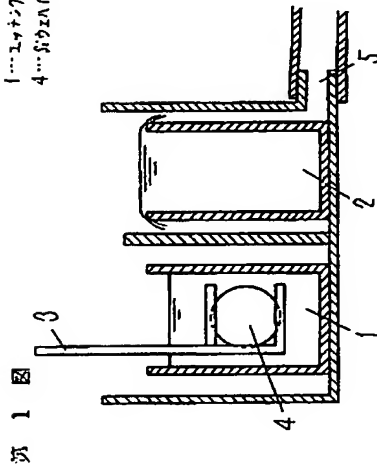
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の第1実施例におけるエッチング装置の断面図、第2図はドライエッチングによってSiウエハ表面にSiO₂のライン状パターンを形成したときの斜視図、第3図はSiウエハに気泡が付着したエッチングした時のエッチング残りの状態を示すSiウエハの平面図、第4図はSiウエハの水-エタノール混合溶液に対する接触角の変化を表わすグラフである。

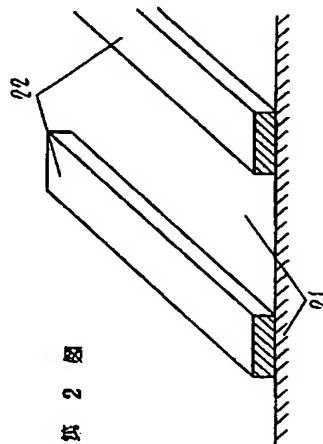
1……弗酸溶液(処理液)、4……Siウエハ(板状被処理物)。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

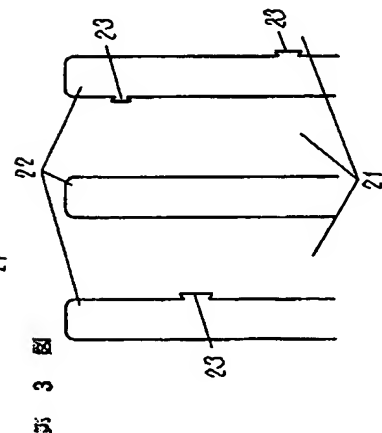
1……エッチング液(処理液)
4……Siウエハ(板状被処理物)



第 1 図



第 2 図



第 3 図

第 4 図

